

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Viljar Jürna

**Haruldased muldmetallid raudkvartsiitide apatiidis**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Kalle Kirsimäe

Aivo Lepland

TARTU 2016

### **Rare earth elements in apatite in banded iron formations**

Banded iron formation (BIF) samples from different locations were examined using scanning electron microscope (SEM) to determine any Ca-phosphate (apatite) phases and explain their petrography. Ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) methodology was used to quantify rare earth elements (REE) in apatites. The results were used to explain the possible depositional environments and late recrystallization of the BIFs.

P420 - petrology, mineralogy, geochemistry

*BIF, apatite, REE*

### **Haruldased muldmetallid raudkvartsiitide apatiidis**

Käesolevas urimistöös analüüsiti erinevaid raudkvartsiite, nendes leiduva apatiidi petrograafiat ning haruldaste muldmetallide sisaldusi ja omavahelisi suhteid. Selle põhjal selgitati raudkvartsiitide võimalikke settekeskkondi ning ümberkristalliseerumist. Tulemused näitasid uuritud kivimite jagunemist Algoma-tüüpi ja Lake-superior-tüüpi raudkvartsiitideks.

P420 - petroloogia, mineroloogia, geokeemia

raudkvartsiit, apatiit, haruldased muldmetallid

# Sisukord

Sissejuhatus .....	2
1. Raudkvartsiid ja apatiit.....	3
2. Materjal ja metoodika.....	6
3. Tulemused .....	8
3.1 Apatiidi petrograafia .....	8
Bjornevatn .....	8
Olenegorsk .....	11
Weld Range .....	13
3.2 Apatiidi REE.....	21
Bjornevatn .....	21
Weld Range .....	24
4. Arutelu .....	27
Eu anomaalia .....	28
Ce anomaalia .....	29
Y/Ho-suhe .....	30
Settekeskkondade interpreteerimine .....	31
Kokkuvõte .....	33
Tänuavaldused .....	34
Kasutatud kirjandus .....	35

## Sissejuhatus

Esimesed settelised fosfaadid hakkasid moodustuma Paleoproterosoikumis ca 2 miljardit aastat tagasi. Seda seostatakse Suure Hapnikusündmusega (*the Great Oxidation Event*) ca 2,3 Ga, mida loetakse hapnikulise atmosfääri alguseks (Bekker et al., 2004). Selle tulemuseks oli Maa geo- ja biokeemiliste aineringete põhimõtteline ümberkorraldumine. Muuhulgas käivitus intensiivne oksüdatiivne murenemine, millega seostatakse fosfori sissekande suurenemist maailmamerre, primaarproduktiooni intensiivistumist ja esimeste fosforiitide tekkimist. Siiski esinevad esimesed kemogeense Ca-fosfaadi hajusad terad juba Arhaikumi sette kivimites – peamiselt raudkvartsiitides (Lepland et al., 2002).

Apatiit on omapärane keskkonnaarhiiv, mis salvestab endasse haruldasi muldmetalle läbi adsorptsiooniprotsesside varasel diageneesil ning läbi ioonvahetuse oma kristallstruktuuri hilisemal ümberkristalliseerumisel, peegeldades seeläbi tekkekeskkonna haruldaste muldmetallide koostist. Haruldased muldmetallid (Rare Earth Elements - REE) on lantanoidide rühma elemendid aatomnumbriga 57-71, lisaks loetakse nende hulka ka skandium ja ütrium. Nende omavaheline sõltuvus ja keemilised omadused, muuhulgas muutuva oksüdatsiooniastmega Eu ja Ce, võimaldavad haruldasi muldmetalle kasutada iseloomustamiseks neid sidunud kivimite ja mineraalide tekkekeskkondi (Haley et al., 2004; Wang et al., 2016).

Käesolevas uurimistöös uuriti erinevate piirkondade ja erineva vanusega raudkvartsiite ning nendes leiduvaid apatiite. Uuringu eesmärk oli: a) iseloomustada erinevate piirkondade raudkvartsiitides leiduva apatiidi petrograafiat; b) analüüsida apatiidi haruldaste muldmetallide koostist ning selgitada nende tekkekeskkonda ja võimalikku ümberkristalliseerumist.

## 1. Raudkvartsiit ja apatiit

Raudkvartsiidid (*banded iron formations – BIF*) on merelise päritoluga setendid, mida iseloomustab raua- ja ränirikaste kihtide vaheldumine. Nende kihtide paksus varieerub sadadest mikromeetritest kuni kümnete meetriteni. Sellise vöödilise tekstuuri põhjuseks on peetud erinevaid perioodilisi nähtuseid, muuhulgas sesoonseid, Päikese aktiivsuse, loodete või Milankovichi tsükleid. (Katsuta et al., 2012)

Raudkvartsiidid tekkisid Eelkambriumis ajavahemikel 3,8 Ga – 1,8 Ga ja 0,8 – 0,6 Ga. Kõige intensiivsem raudkvartsiitide teke toimus Arhaikumi lõpus ca 2,5 miljardit aastat tagasi. Suurem osa Arhaikumi raudkvartsiitidest on tektooniliselt deformeeritud ning läbinud erineva intensiivsusega moonde. Kõige vähem moonduvad raudkvartsiidid koosnevad eelkõige ränikivimist (chert), magnetiidist, hematiidist ja karbonaatidest. Neoproterosoikumi raudkvartsiidid vanusega 0,8 – 0,6 Ga koosnevad valdavalt ränikivimist ja hematiidist. Veelgi nooremad, Fanerosoikumi rauaformatsioonid erinevad Eelkambriumi raudkvartsiitidest nii tekstuuri kui mineraalse koostise poolest, sisaldades muuhulgas ränikivimi asemel rauasilikaate (Klein, 2005).

Üldiselt arvatakse, et raudkvartsiitides esinevad mineraalid ei ole primaarse tekkega, vaid on tekkinud hilisemates diagenetilistes ja moondeprotsessides, muuhulgas fluididel mõjul ning peegeldavad kivimi arenemist läbi erinevate settimisjärgsete protsesside. Suureneva rõhu ja temperatuuri mõju on kajastunud mineraloogias asendumiste ja ümberkristalliseerumise, kristalli mõõtmete suurenemise ning algsete tekstuuride muutumise näol (Haugaard et al., 2016).

Raudkvartsiitide tekke täpsete mehhanismide osas pole jõutud üksmeelele. Laialdaselt on aktsepteeritud seisukoht, et muutused raudkvartsiitide tekke iseärasdes pika aja jooksul on seotud Maa keskkonna ja geokeemiliste tingimuste muutumisega. Klassikaliselt on raudkvartsiidid nende arvatava tekke järgi jaotatud kaheks tüübiks:

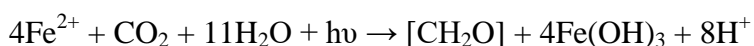
(a) Algoma-tüüpi raudkvartsiidid paiknevad kunagiste vulkaaniliste alade vahetus läheduses ning neid seostatakse hüdrotermaalsete protsessidega, mis sarnanesid tänapäevastele ookeani keskahelikele;

(b) Lake Superior-tüüpi raudkvartsiidid on tekkinud kontinentide passiivsetel äärealadel ning neil pole otsest seost hüdrotermidega. Seetõttu tõlgendatakse neid keemiliste setenditena, mis on välja sadestunud rauarikast veest madalmeres tingimustes (Sylvestre et al., 2015).

Raudkvartsiitidesse seotud raua ja räni algse päritolu kohta on samuti mitmeid erinevaid hüpoteese. Lisaks ookeanipõhja basaltide ja komatiitide lahustamisele hüdrotermaalsete fluidide poolt on pakutud nii raua kui ka räni allikatena ka kontinentaalset murenemist ja jõgede sissekannet (Sylvestre et al., 2015; Klein, 2005). Tuginedes peamiselt haruldaste muldmetallide (REE) sisaldustele peetakse tänapäeval raudkvartsiitide tõenäoliseks rauaallikaks siiski ookeanipõhja hüdrotermaalseid protsesse, millele viitab tavaliselt selge positiivne anomaalia euroopiumi sisaldustes (Haugaard et al., 2016; Sylvestre et al., 2015).

Klassikalise raudkvartsiitide tekkemudeli järgi on mobiilse kahevalentse raua oksüdeerumisel immobiilseks kolmevalentseks ning seeläbi raudkvartsiitide settimise mehhanismiks peetud anorgaanilisi protsesse. Peamiselt on raudkvartsiitide settimist seostatud fotokeemiliste reaktsioonidega UV-kiirguse toimel või raua reageerimist primitiivsel fotosünteesil tekkinud vaba hapnikuga, mis seeläbi kiiresti tarbiti. Raua fotokeemilist oksüdeerumist on näidatud laboratoorsetes katsetes, kuid merevee tingimustes pole siiani näidatud sellise protsessi võimalikkust (Konhauser et al., 2002). Samuti on hapnikulise oksüdatsiooni teooria puhul kaheldud, et kas kõige vanemate raudkvartsiitide tekke ajal Arhaikumis oli selleks protsessiks juba vajalik koguses vaba hapnikku (Kappler et al., 2005).

Tänapäeval on laialt aktsepteeritud teooria, mille kohaselt on raua väljasettimise peamiseks teguriks anoksilised bakterid, kes kasutavad kahevalentset rauda elektrondonorina, et toota biomassi:



Eksperimentaalselt on tõestatud, et sellised bakterid on võimelised oksüdeerima kahevalentset rauda lühiajaliselt väga suurtes kogustes, mis oli vajalik massiivsete raudkvartsiitide tekkeks. Eriti intensiivne võis selline mehhanism olla eelkõige suurema hüdrotermaalse aktiivsusega perioodidel. Hüdrotermaalse aktiivsuse intensiivistumise tsüklilisus ookeani keskahelikes selgitaks ka rauarikaste ja ränirikaste kihtide vaheldumist raudkvartsiitides (Konhauser et al., 2002; Kappler et al., 2005).

Varasemad uuringud on näidanud, et apatiiti leidub raudkvartsiitides akseessoorse mineraalina, esinedes reeglina hajusate/üksikute teradena ning moodustades alla 1% kivimi kogumassist. (Taner & Chemam, 2015; Li et al., 2015; Khalil et al., 2015; Lepland et al., 2002).

Apatiit esineb raudkvartsiitides teradena ränikivimi maatriksis või näiteks suletistena rauamineraalide massis, mis võib viidata selle varasele tekkele (Alibert, 2016), samas võib raudkvartsiitides esineda ka hilisemat, moondelise tekkega apatiiti (Nutman & Friend, 2006).

## 2. Materjal ja metoodika

Käesolevas töös uuriti 24 õhikut järgmistest piirkondadest:

- 1) Hamersley Range, Austraalia (proovid AL9-P3, AL9-P4, AL9-P7, AL9-P8, AL9-P9, AL9-P99, AL9-P9-V);
- 2) Ashburton, Austraalia (proovid AL10-P1, AL10-P3, AL10-P4, AL10-P5, AL10-P6, AL10-P3V, AL10-P5, AL10-P12);
- 3) Olenegorsk, Venemaa (proov AL10-OL1);
- 4) Bjornevatn, Norra (proovid AL10-BJOR1 ja AL10-BJOR2);
- 5) Weld Range, Austraalia (AL09-WR4, AL09-WR8, AL09-WR6, AL09-WR5);
- 6) Pilbara, Austraalia (proovid ABDP1 177.62-177.72 ja ABDP1 187.8-188.1).

Analüüsitud proovid koguti Aivo Leplandi poolt.

Proove uuriti valgusmikroskoobi ning skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil. Selleks kasutati Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna valgusmikroskoopi Leica DM 2500 P ja ZEISS EVO 15MA elektronmikroskoopi koos Oxford Aztec MAX80 energiadispersiivse detektoriga (EDS). Proovid kaeti süsinikuga ning neid uuriti kõrgvaakumis. Kujutised saadi tagasihajunud elektronide (Backscattered Electron – BSE) režiimis. Mineraalide identifitseerimine tugines nende keemilisele koostisele, mis määrati energiadispersiivse (EDS) detektorsüsteemiga Oxford X-Max ja kvantifitseeriti koodiga Aztec 1.0 standardivabal PAP-meetodil.

Apatiiti tuvastati 12 raudkvartsiidi õhikus. Neist 7 valiti välja apatiidi haruldaste muldmetallide (REE) sisalduste määramiseks laserablatsiooniga induktiivsidestatud plasma mass-spektromeetria (LA-ICP-MS) meetodil. REE-de mõõtmiseks valitud proovid saab vanuse ja asukoha järgi jagada 4 gruppi:

- a) Weld Range, Austraalia, vanusega 2,45 Ga (Simonson et al., 2014);
- b) Hamersley Range, Austraalia. 2,63-2,45 Ga (Alibert, 2016);



c) Olenegorsk, Venemaa, vanusega 2,7 Ga (Eilu, 2012);

d) Bjornevatn, Norra, Vanusega 2,8-2,9 Ga (Eilu, 2012).

REE-de sisalduste mõõtmiseks kasutati Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnas asuvat Agilent 8800 ICP-MS-i, mis oli ühendatud Cetac LSX 2G+ 213 nm laserablatsiooni süsteemiga. Laseri apertuuri suurus oli 25  $\mu\text{m}$ , tulistamissagedus 5 Hz ja laserkiire energiaga proovipinnal  $\sim 2,5 \text{ J/cm}^2$ . Ablatsiooni pikkus oli 40 s. Materjali transportimiseks ablatsioonikambrist ICP-MS-i kasutati He voogu 800 ml/min, millele lisati enne plasma moodustumist lisaks argoonivoog 850 ml/min.

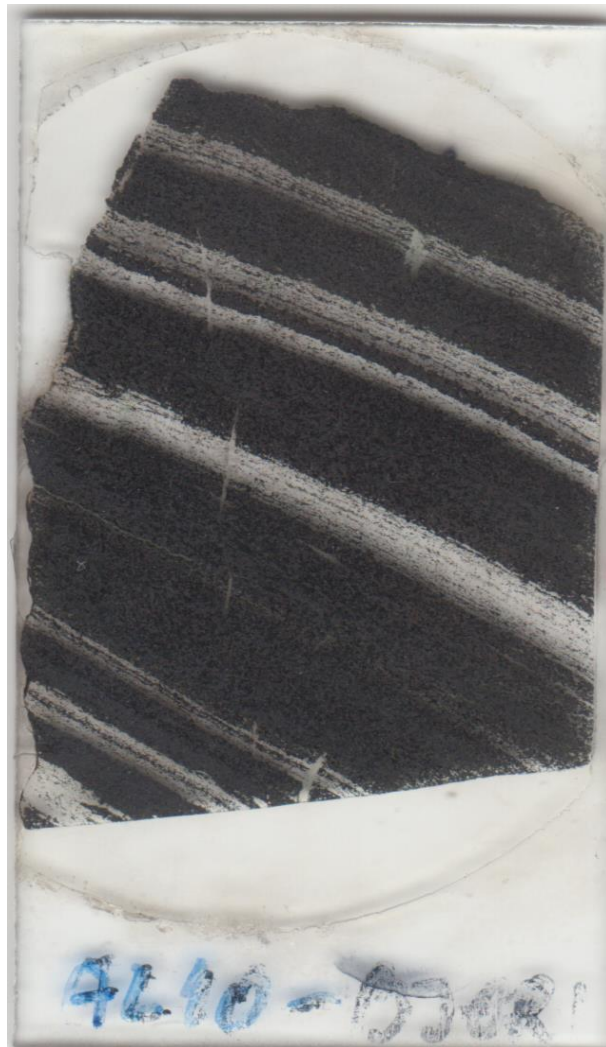
Mõõtmiste käigus registreeriti järgmised massi/laengu suhted ja nendele vastavad elemendid:  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$  and  $^{175}\text{Lu}$ . Sisalduste normaliseerimiseks monitooriti  $^{44}\text{Ca}$  massi ja sisaldused normaliseeriti  $^{43}\text{Ca}$  suhtes, eeldades et Ca sisaldus apatiidis on 39,7%. Mõõtmiste standardina kasutati USGS GSD-1G standardit kasutades Guillong et al. (2012) avaldatud sisaldusi ja kvaliteedikontrollina NIST612 standardit kasutades Jochum et al. (2011) avaldatud sisaldusi. Analüütiline seeria koosnes keskmiselt 15-st proovi analüüsist millele eelnesid ja järgnesid 4 analüüsi mõlemast standardist. Standardite sisalduste varieeruvus jäi analüüsides käigus alla 10%. Lisaks REE-dele monitooriti ka  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ja  $^{248}\text{ThO}$  signaale. Laserablatsiooni käigus võib plasmas moodustuda  $^{153}\text{BaO}$  ioon, mis kattub  $^{153}\text{Eu}$  signaaliga ja võib põhjustada viimase näiliselt kõrgeenenud sisaldust. Samuti võivad kerged REE-d moodustada plasmas oksiide, mis kattuvad raskete REE-de signaalidega. Ba ja kerge REE-de oksiidide moodustumise osakaal plasmas on mõnevõrra väiksem kui ThO moodustumisel, mis võimaldab Th/ThO signaalide suhte järgi hinnata võimalikke interferentse. Analüüsides ajal standardite mõõtmisel registreeritud Th/ThO vahekorrad jäid alla 0,2%. Ba sisaldused antud analüüsides jäid alla 20% Eu sisaldustest, seega võime välistada  $^{153}\text{BaO}$  interferentsi Eu sisaldustele.

### 3. Tulemused

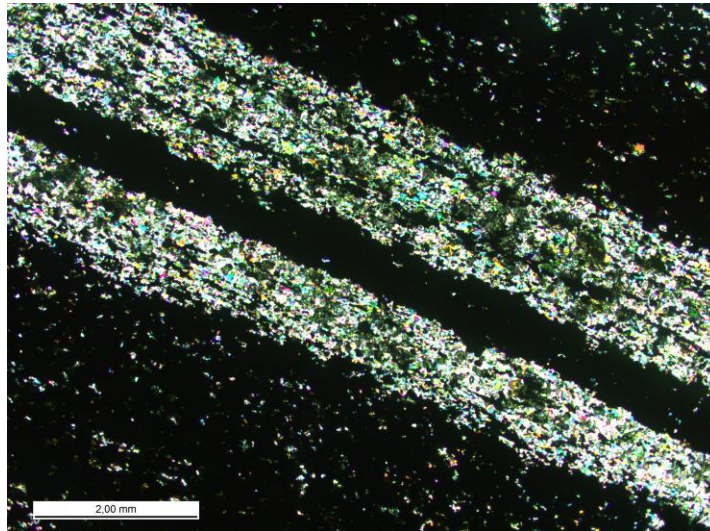
#### 3.1 Apatiidi petrograafia

##### *Bjornevatn*

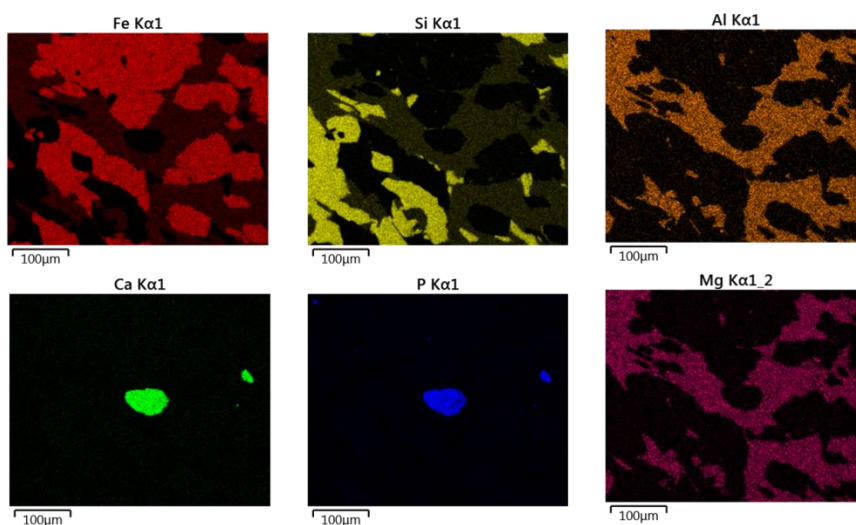
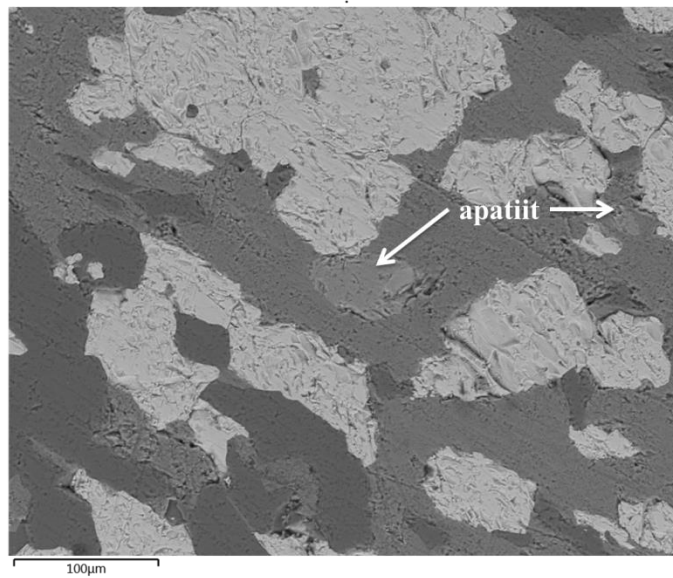
**Proov AL10-BJOR1** (Bjornevatn 1) koosneb 1-5 mm paksustest paralleelsetest vahelduvatest hematiidi/magnetiidi ja ränikivimi kihtidest (Joonis 1, 2) põhimassis esineb veel Mg-kloriiti ja pürokseeni. Apatiit esineb proovis valdavalt rauarikastes kihtides kaootiliselt üksikute teradena, mille läbimõõt varieerub paarist mikromeetrist saja mikromeetrini, terade valdav suurus on paarkümmend mikromeetrit (Joonis 3).



Joonis 1. Bjornevatni raudkvartsiidi proovi AL10-BJOR1 õhiku kujutis.



Joonis 2. Bjornevatni raudkvartsiidi proovi AL10-BJOR1 valgusmikroskoobi kujutis polariseeritud valguses.



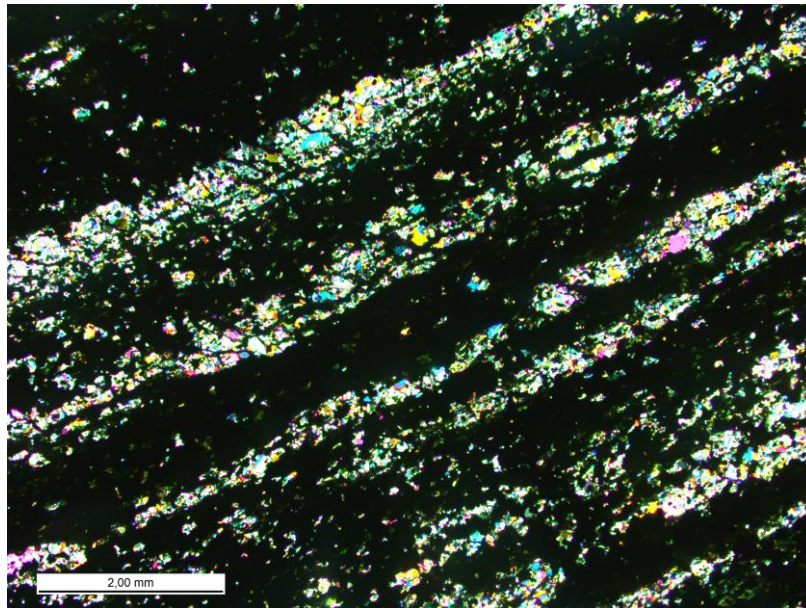
Joonis 3. Tagasihajunud elektronide kujutis ja valitud elementide kaardistus proovis AL10-BJOR1. Fe - magnetiit/hematiit, Si – ränikivim, Ca+P – apatiit, Si+Al+Mg – Mg-kloriid.

**Proov AL10-BJOR2** (Bjornevatn 2) on petrograafiliselt analoogne prooviga AL10-BJOR1 ning koosneb vahelduvatest mõne millimeetri paksustest Fe-rikaste ja ränikivimi vaheldumistest (Joonis 4, Joonis 5), mille rauarikastes kihtides esinevad üksikud korrapärased, kuni paarikümne mikromeetrise läbimõõduga apatiiditerad.



Joonis 4. Bjornevatni raudkvartsiidi proovi AL10-BJOR2 õhiku kujutis.





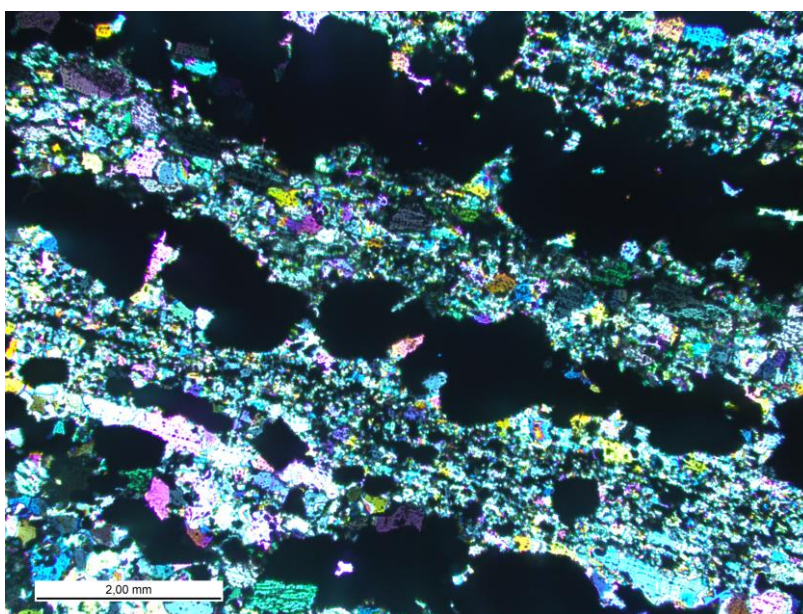
Joonis 5. Bornevatni raudkvartsiidi proovi AL10-BJOR2 valgusmikroskoobi kujutis polariseeritud valguses.

### *Olenegorsk*

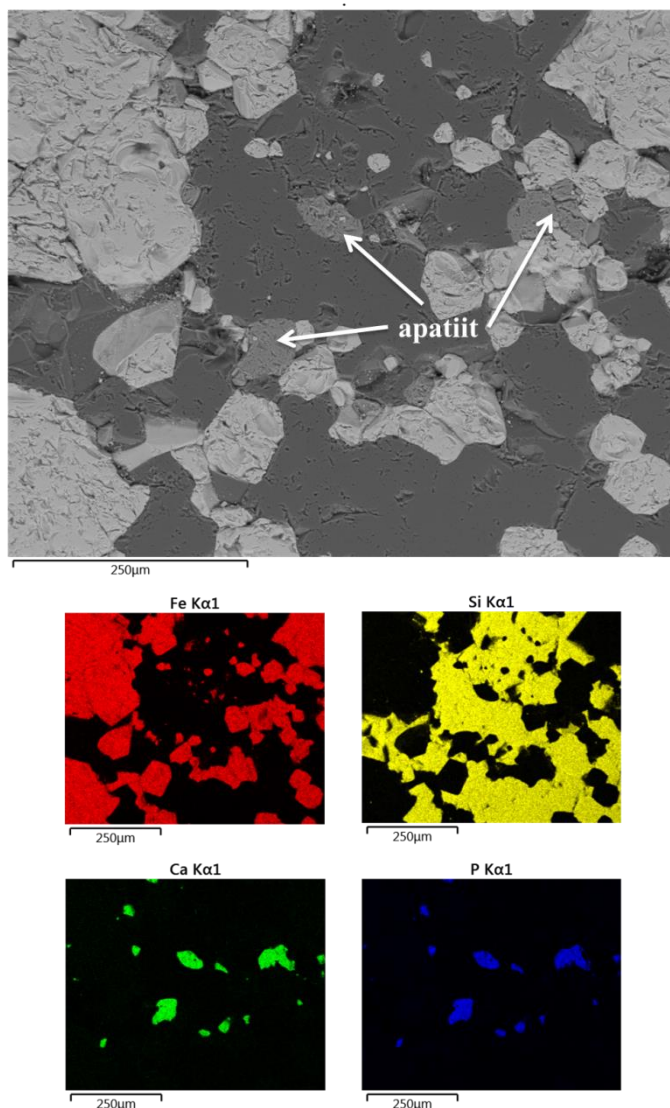
**Proov AL10-OL1** (Olenegorsk) koosneb 1-5 mm paksustest paralleelsetest vahelduvatest raudoksiidide ja ränikivimi kihtidest (Joonis 6, Joonis 7), kohati esineb ka Mg-kloriiti. Apatiit asub proovis rauarikastes kihtides üksikute terade liitumisel tekkinud kobaratena. Terade läbimõõt varieerub paarikümnest mikromeetrist saja mikromeetrini, kuid valdav suurus on 50-70 mikromeetrit (Joonis 8).



Joonis 6. Olenegorski raudkvartsiidi proovi AL10-OL1 õhiku kujutis.



Joonis 7. Olenegorski raudkvartsiidi proovi AL10-OL1 valgusmikroskoobi kujutis polariseeritud valguses.



Joonis 8. Tagasihajunud elektronide kujutis ja valitud elementide kaardistus proovis AL10-OL1. Fe - magnetiit/hematiit, Si – ränikivim, Ca+P – apatiit.

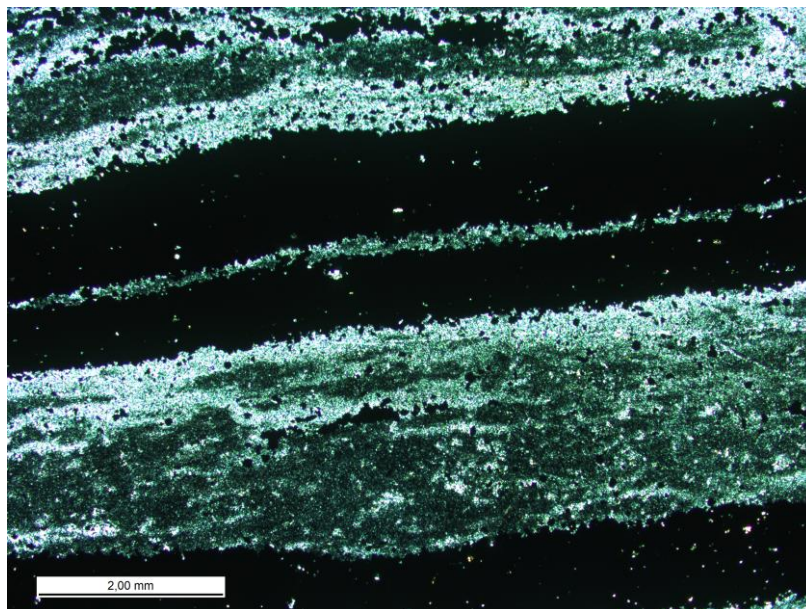
### ***Weld Range***

**Proov AL09-WR5** (Weld Range 5) koosneb vahelduvatest paralleelsetest 1-5 mm paksustest rauarikastest ja 1-10 mm paksustest ränirikastest kihtidest (Joonis 9, Joonis 10). Apatiit esineb proovis valdavalt rauarikastes kihtides laikudena ning assotsieerub koos ränikivimiga raudkvartsiiti lõikavate lõhetäidetega. Apatiitsete „laikude“ läbimõõt on keskmiselt 100 μm, aga võib ulatuda kuni 200 μm (Joonis 11).



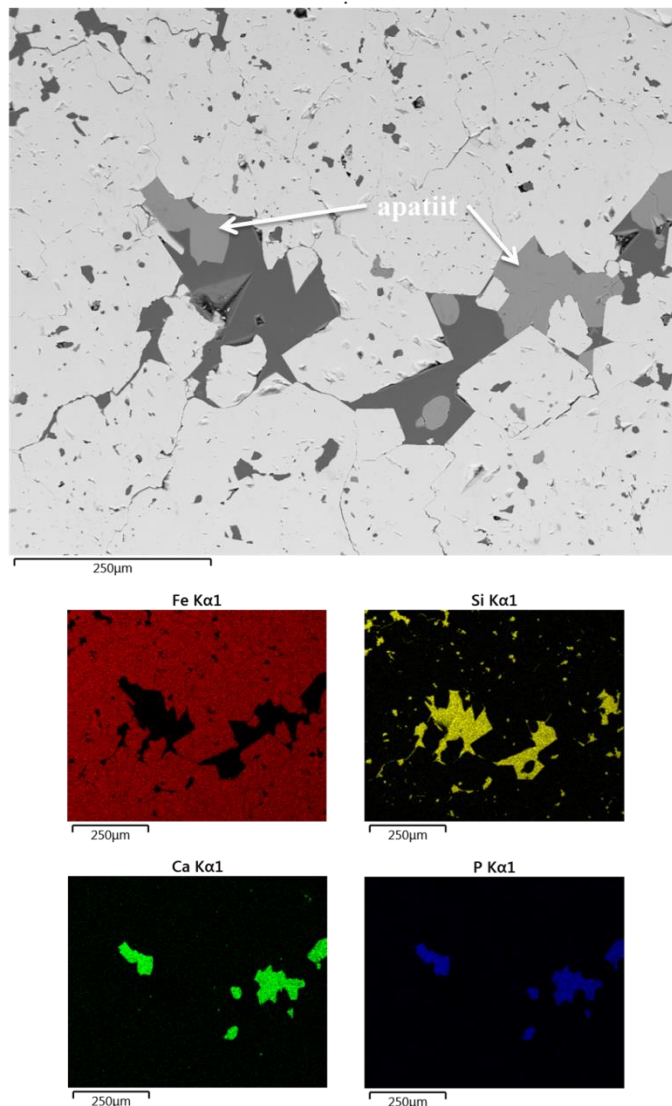


Joonis 9. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR5 õhiku kujutis.



Joonis 10. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR5 valgusmikroskoobi kujutis polariseeritud valguses.



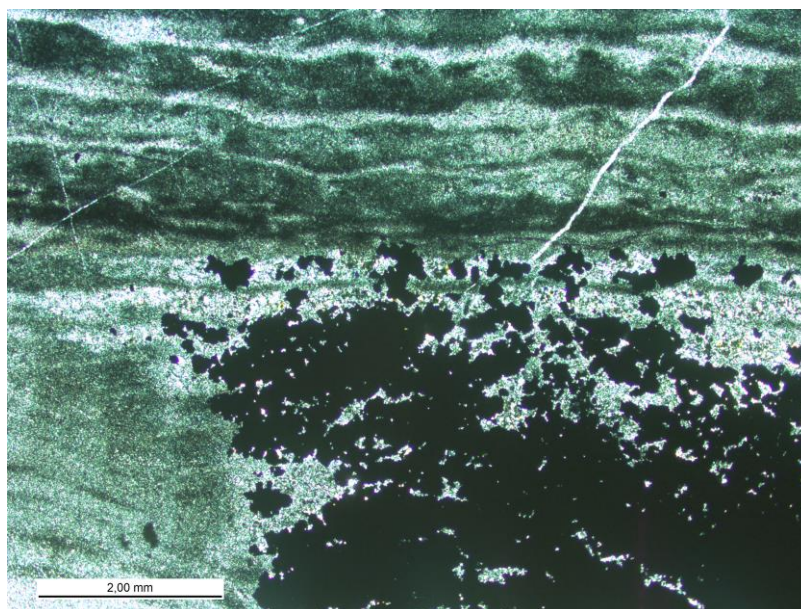


Joonis 11. Tagasihajunud elektronide kujutis ja valitud elementide kaardistus proovis AL09-WR5. Fe - magnetiit/hematiit, Si – ränikivim, Ca+P – apatiit.

**Proov AL09-WR4** (Weld Range 4) koosneb ränirikkast põhimassist, milles on 5 ja 10 mm läbimõõduga rauarikkad alad (Joonis 12, Joonis 13). Apatiit esineb sarnaselt proovile AL09-WR5 proovi rauarikastes piirkondades kuni paarikümne mikromeetrise läbimõõduga laikudena lõhetäidetes.



Joonis 12. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR4 õhiku kujutis.



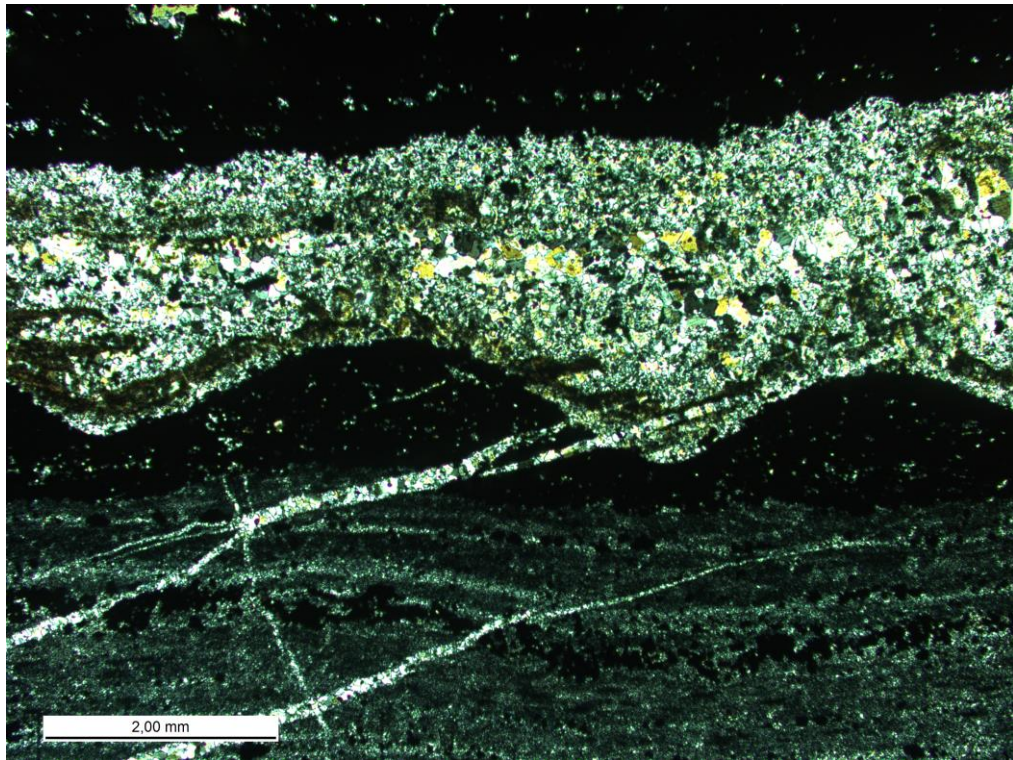
Joonis 13. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR4 valgusmikroskoobi kujutis polariseeritud valguses.

**Proov AL09-WR6** (Weld Range 6) koosneb vahelduvatest paralleelsetest paarisaja mikromeetri kuni millimeetri paksustest raua- ja ränirikastest kihtidest, mida läbib 6 mm paksune rauarikas kiht, millega kõrvuti paikneb 2 mm paksune heledam ränirikas kiht. Proovi läbib viis kihte diagonaalselt läbistavat 20 mikromeetrise läbimõõduga ränirikast lõhet (Joonis 14, Joonis 15). Apatiit esineb sarnaselt proovidele AL09-WR5 ja AL09-WR5 laikudena ränirikas massis raurikaste alade ümber. Laikude läbimõõt on kuni mõnikümmend mikromeetrit.



Joonis 14. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR6 õhiku kujutis.

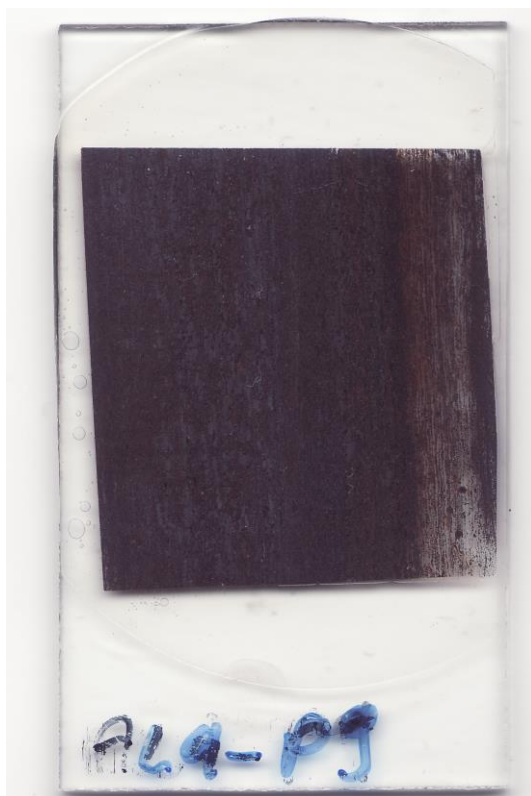




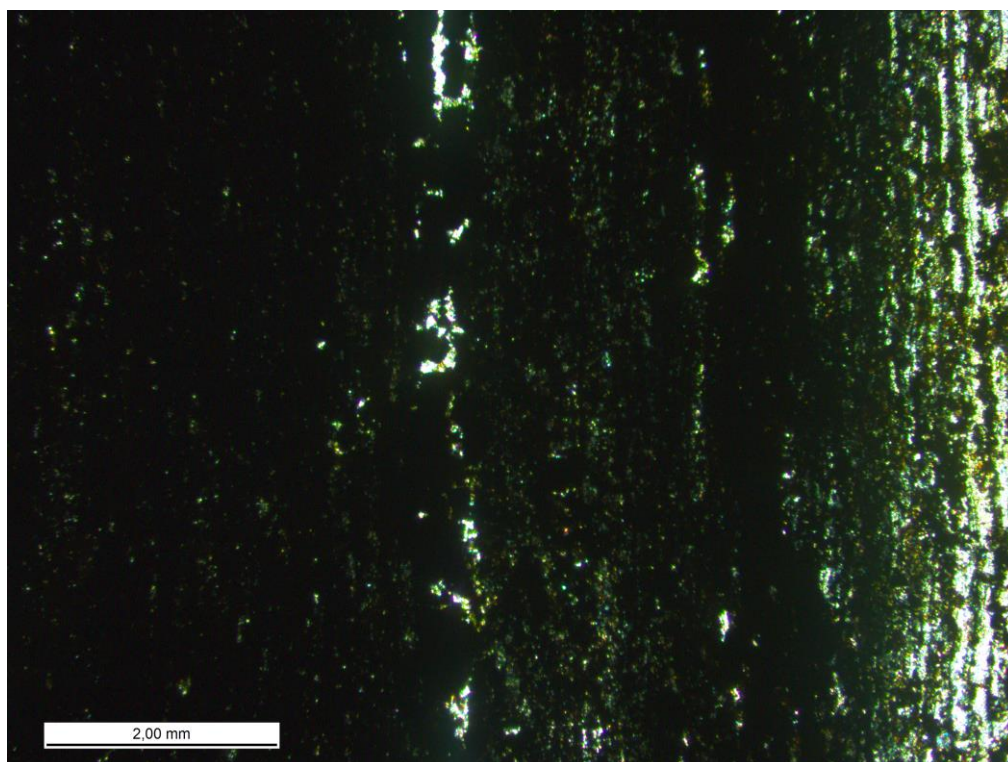
Joonis 15. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR6 valgusmikroskoobi kujutis polariseeritud valguses.

#### Hamersley Range

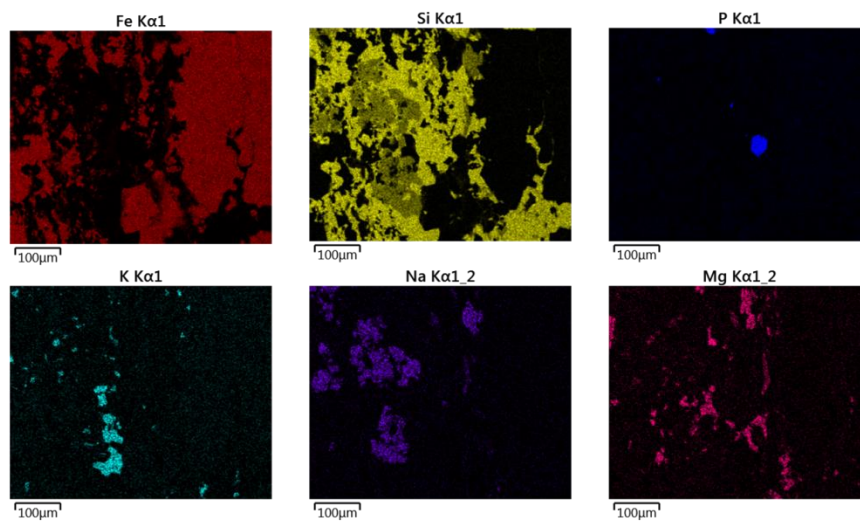
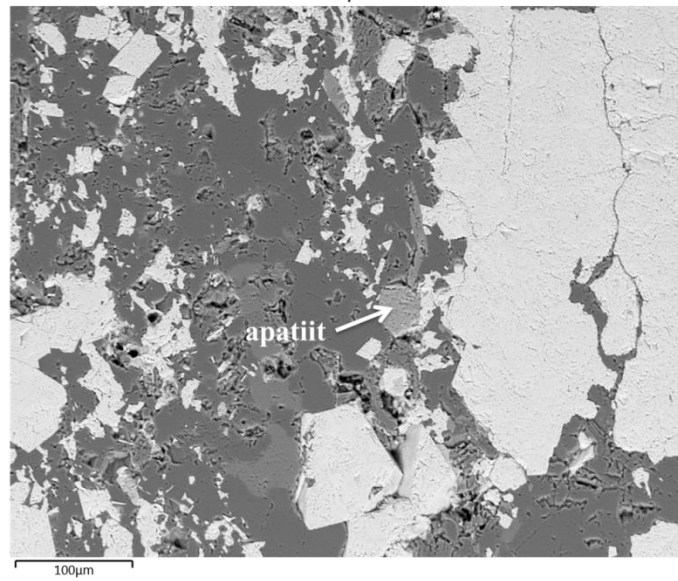
**Proovis AL9-P9** (Hamersley Range) esinevad raua-mineraalid ränirikkas põhimassis vööndiliselt kuni paarisaja mikromeetrise läbimõõduga kristallide ja laikudena (Joonis 16, Joonis 17). Lisaks esineb kivimi põhimassis laiguti Na-päevakivi, K-päevakivi ja dolomiiti. Apatiit paikneb proovis kaootiliselt üksikute teradena, mille läbimõõt jääb valdavalt alla 100  $\mu\text{m}$  (Joonis 18).



Joonis 16. Hamersley Range'i raudkvartsiidi proovi AL9-P9 õhiku kujutis.



Joonis 17. Hamersley Range'i raudkvartsiidi proovi AL9-P9 valgusmikroskoobi kujutis polariseeritud valguses.



Joonis 18. Tagasihajunud elektronide kujutis ja valitud elementide kaardistus proovis AL9-P9. Fe - magnetiit/hematiit, Si – ränikivim, P – apatiit, Si+K – K-päevakivi, Si+Na – Na-päevakivi, Mg – dolomiit.

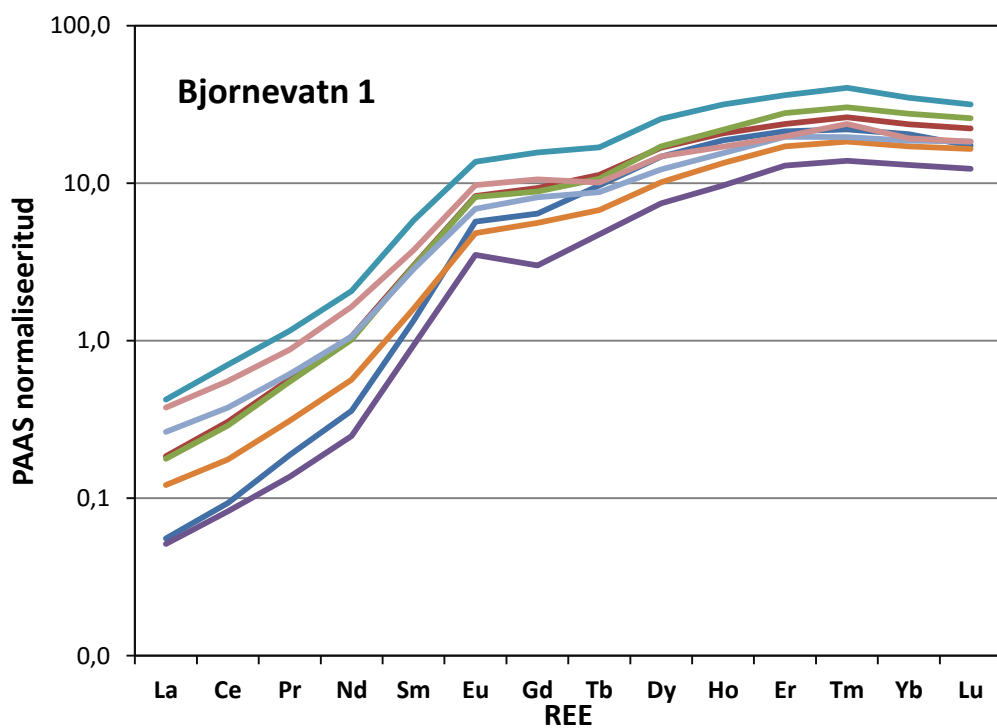
### 3.2 Apatiidi REE

REE sisaldused apatiidis mõõdeti laser-ablatsiooni ICP-MS meetodil. Mõõdetud tulemused normaliseeriti PAAS standardi (*Post Archean Average Shale*) suhtes (Rudnick et al., 1985). Mõõtmistulemused on näidatud uurimistöö lisades (Tabel 1, Tabel 2, Tabel 3). Tulemused kõikides proovides näitavad REEd-e selget rikastumist keskmiste savikiltade suhtes. Samas on erinevate piirkondade apatiidid üksteisest märkimisväärselt erinevad ning näitavad erinevaid REE sisaldusi ja erineva kujuga spektreid. Ühe proovi lõikes on apatiidi REE suhted aga sarnased, mis näitab, et kogu apatiit kindlas raudkvartsiidis on tõenäoliselt samal ajal ja sarnastes tingimustes tekkinud või läbi teinud sarnase ümberkristalliseerumise hilisemates protsessides.

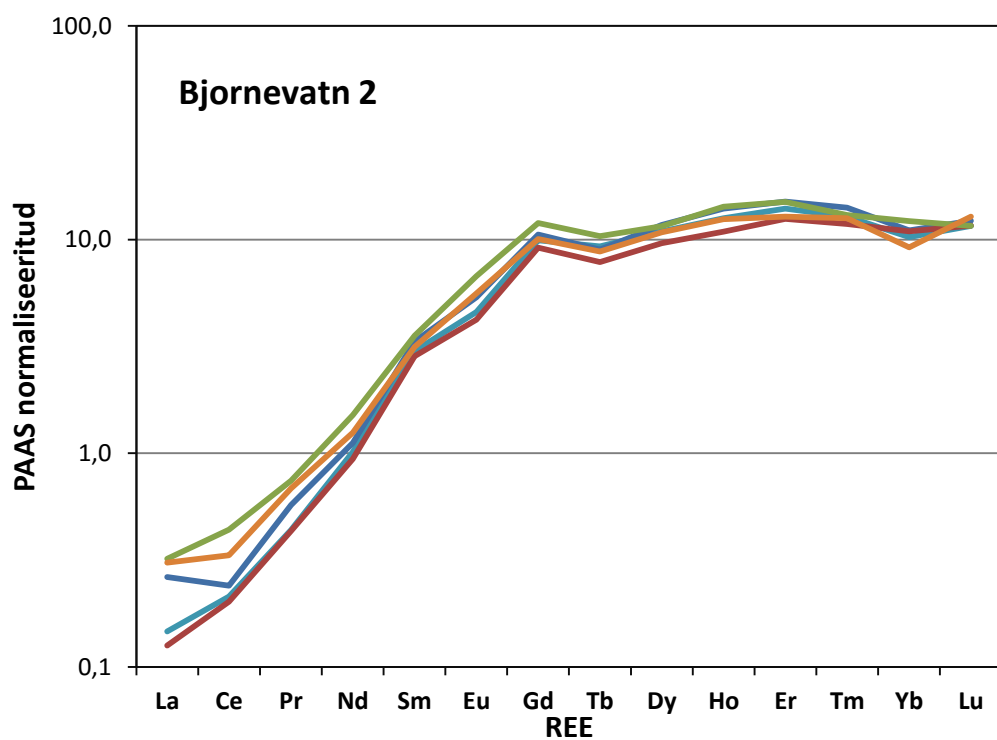
#### *Bjornevatn*

Bjornevatni raudkvartsiidi proovides **AL10-BJOR1** ja **AL10-BJOR2** on REE-de spekteri kuju sarnane tüüpilisele merevee spektrile, mis avaldub keskmiste ja raskemate REE-de rikastumises kergemate suhtes (Joonis 19, Joonis 20). Variatsioon ühe proovi siseselt on väike ja kõik spektrid on üksteisega sarnased, kuid Bjornevatn 2 proovis on sisaldused veidi madalamad.





Joonis 19. Bjornevatni raudkvartsiidi proovi AL10-BJOR1 mõõdetud apatiitide REE-de spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.

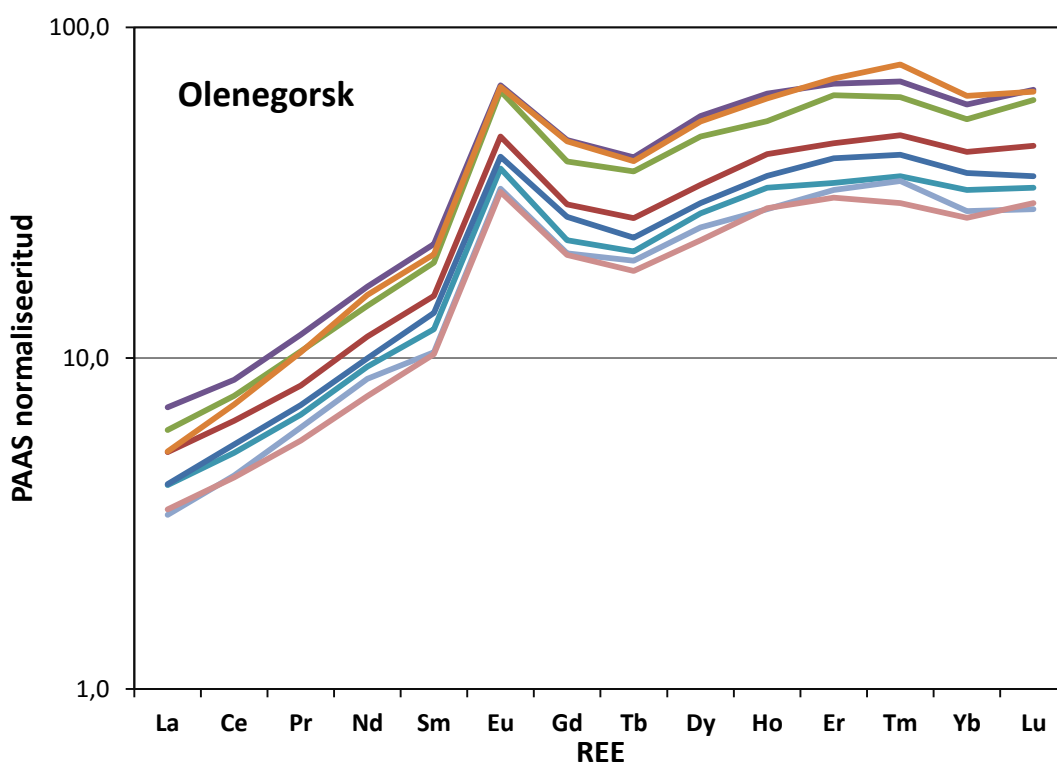


Joonis 20. Bjornevatni raudkvartsiidi proovi AL10-BJOR2 mõõdetud apatiitide REE-de spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.



## Olenegorsk

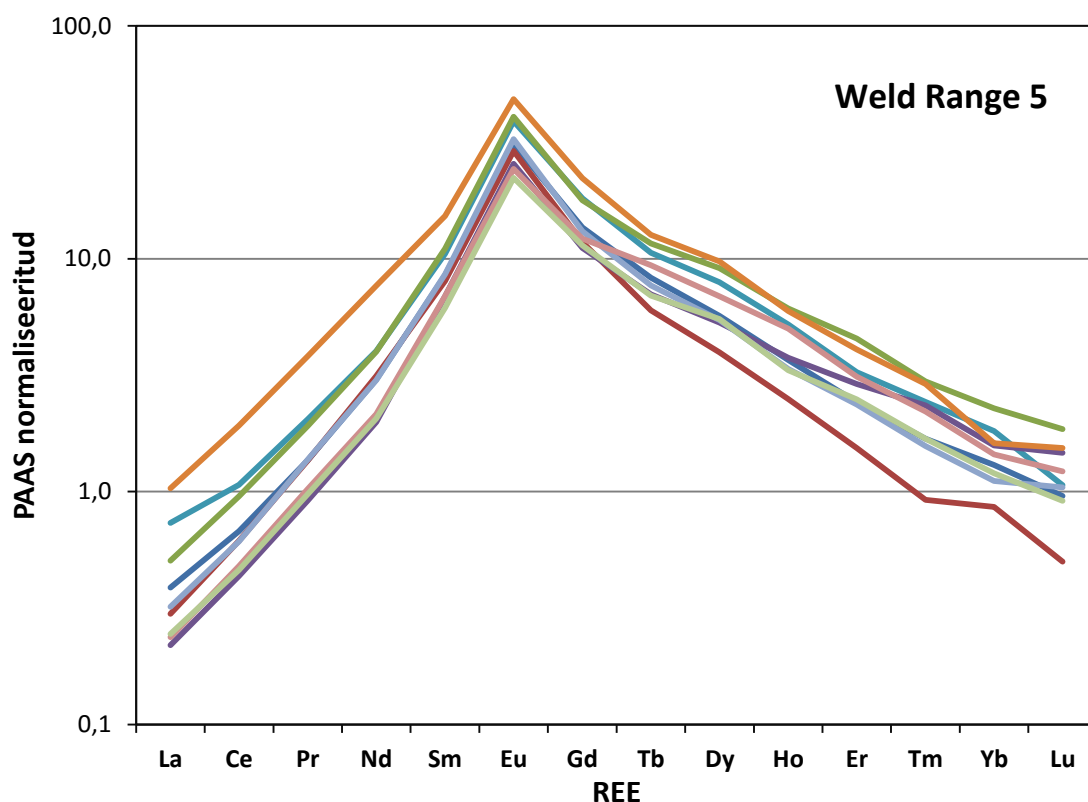
Olenegorski raudkvartsiidi proovis **AL10-OL1** mõõdetud apatiitide REE-de spektrid (Joonis 21) sarnanevad Bjornevatni proovidele, kus esineb keskmiste ja raskemate REE-de rikastumine kergemate suhtes, kuid REE-de sisaldused on oluliselt (kordades) kõrgemad. Märkimisväärne on ka märgatavalt kõrgem euroopiumi sisaldus võrreldes keskmiste savikiltadega. Proovi piires määratud apatiitides on mõneti erinev REE-de sisaldus, kuid spektrite põhimõtteline kuju on väga sarnane.



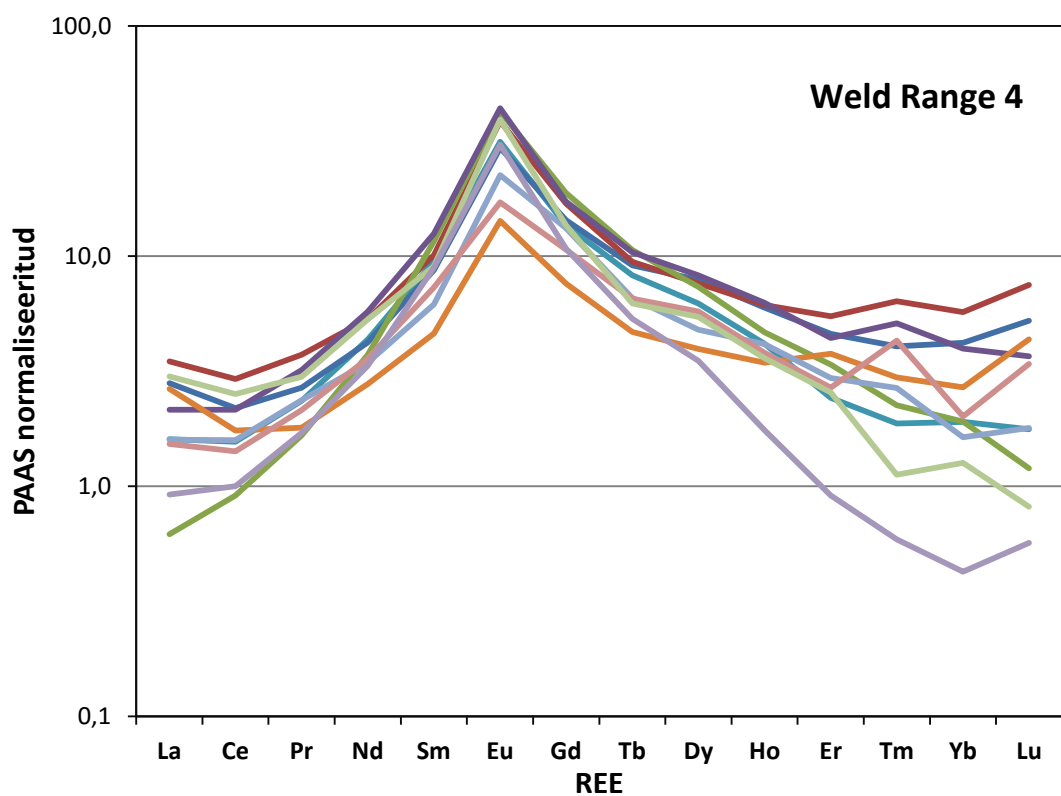
Joonis 21. Olenegorski proovi AL10-OL1 mõõdetud apatiitide REE-de spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.

## ***Weld Range***

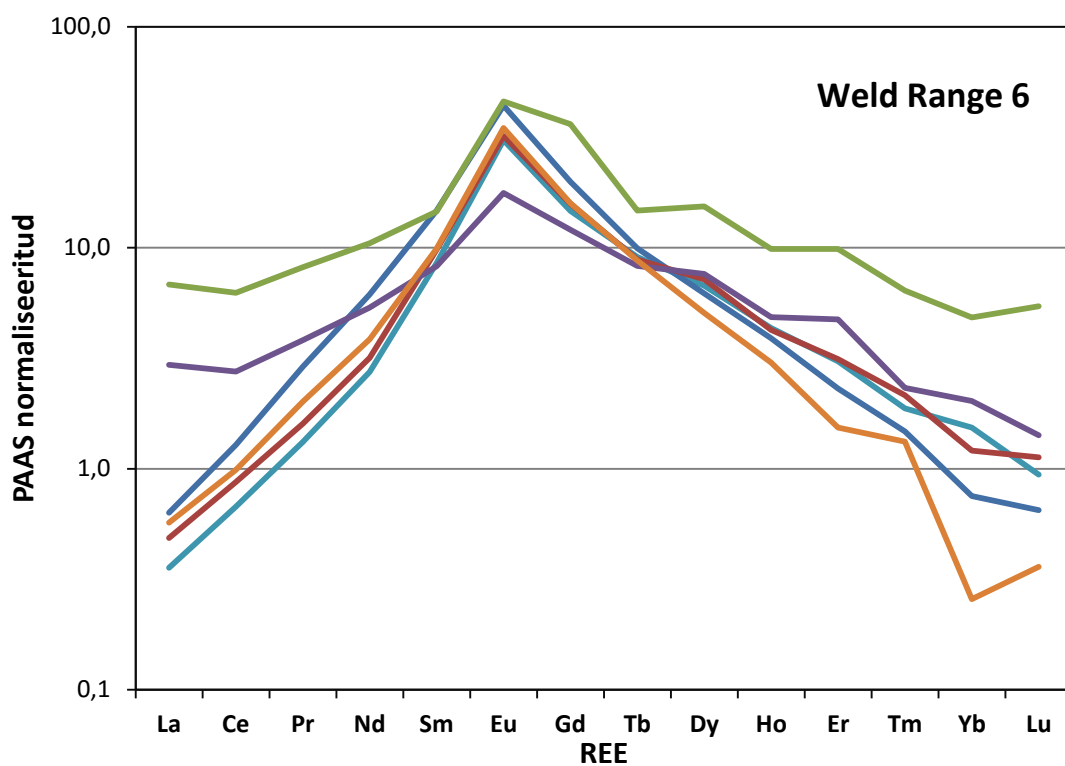
Weld Range'i raudkvartsiitide proovides **AL09-WR5**, **AL09-WR4** ja **AL09-WR6** esineb selge, kümneid kordi kõrgem rikastumine keskmiste REE-de (MREE) suhtes, mis avaldub eriti kõrges euroopiumi sisalduses ning REEde normaliseeritud sisaldused vähenevad järsult lineaarselt kergemate ja raskemate REE-de suhtes (Joonis 22, Joonis 23, Joonis 24). Proovisiseselt on erinevused REE-de suhtelistes sisaldustes, kuid omavahelised suhted on üsna sarnased. **AL09-WR4** proovis on apatiitide spektrites kohati kõrgemad raskete REE-de sisaldused, aga põhitrendid on samasugused.



Joonis 22. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR5 mõõdetud apatiitide REE-de spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.



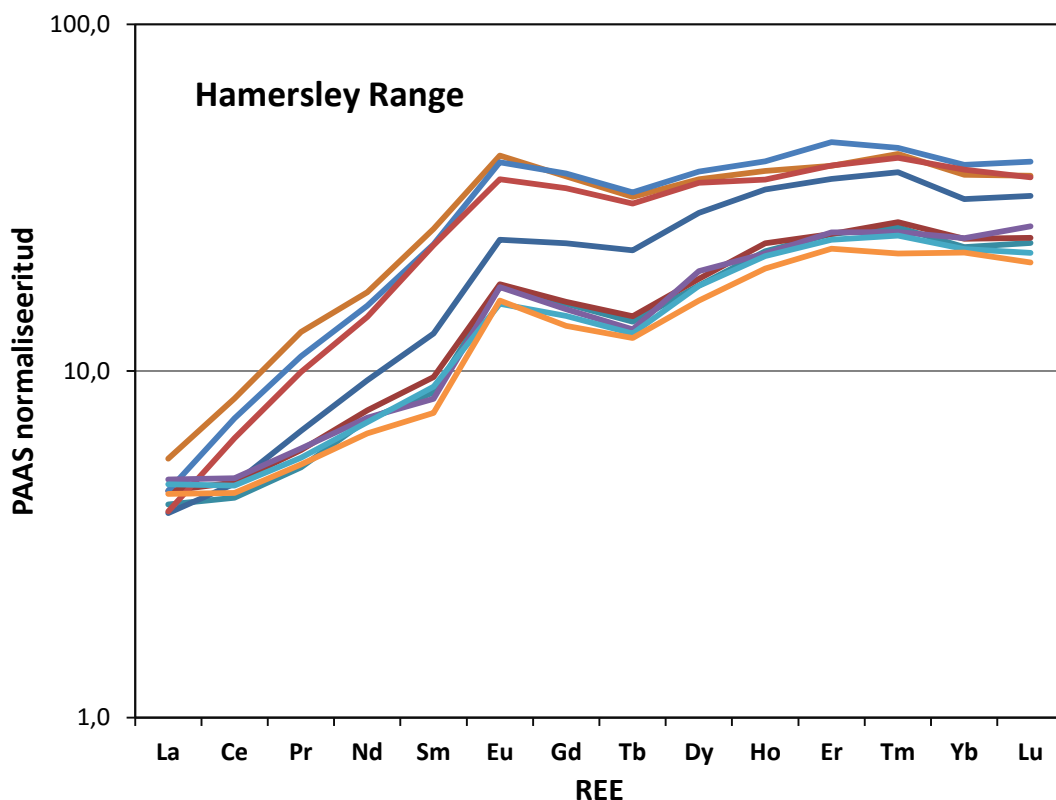
Joonis 23. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR4 mõõdetud apatiitide REE-de spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.



Joonis 24. Weld Range'i raudkvartsiidi proovi AL09-WR6 mõõdetud apatiitide REE-de spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.

## Hamersley Range

Proovis **AL9-P9** mõõdetud apatiidid näitavad keskmiste ja raskemate REE-de suuremat rikastumist võrreldes kergematega (Joonis 25). Proovi lõikes mõõdeti erinevaid REE-sisaldusi, kuid nende omavahelised suhted on sarnased. Sarnaselt Olenegorski ja Bjornevatni raudkvartsiitide apatiitidega on REE-de spekter üsna lame, sarnanedes kujult keskmise merevee spektrile.



Joonis 25. Hamersley Range'i raudkvartsiidi proovi AL9-P9 mõõdetud apatiitide REE-de spekter normaliseeritud PAAS standardi suhtes.

## 4. Arutelu

Uuritud raudkvartsiitides eristusid apatiidi petrograafilise iseloomu ja ennekõike haruldaste muldmetallide spektrite ning settekeskonda iseloomustavate parameetrite järgi kaks rühma. Need rühmad grupeeruvad sõltuvalt leiukohast ja vanusest ning iga tüübi/leiukoha siseselt on varieeruvused väikesed.

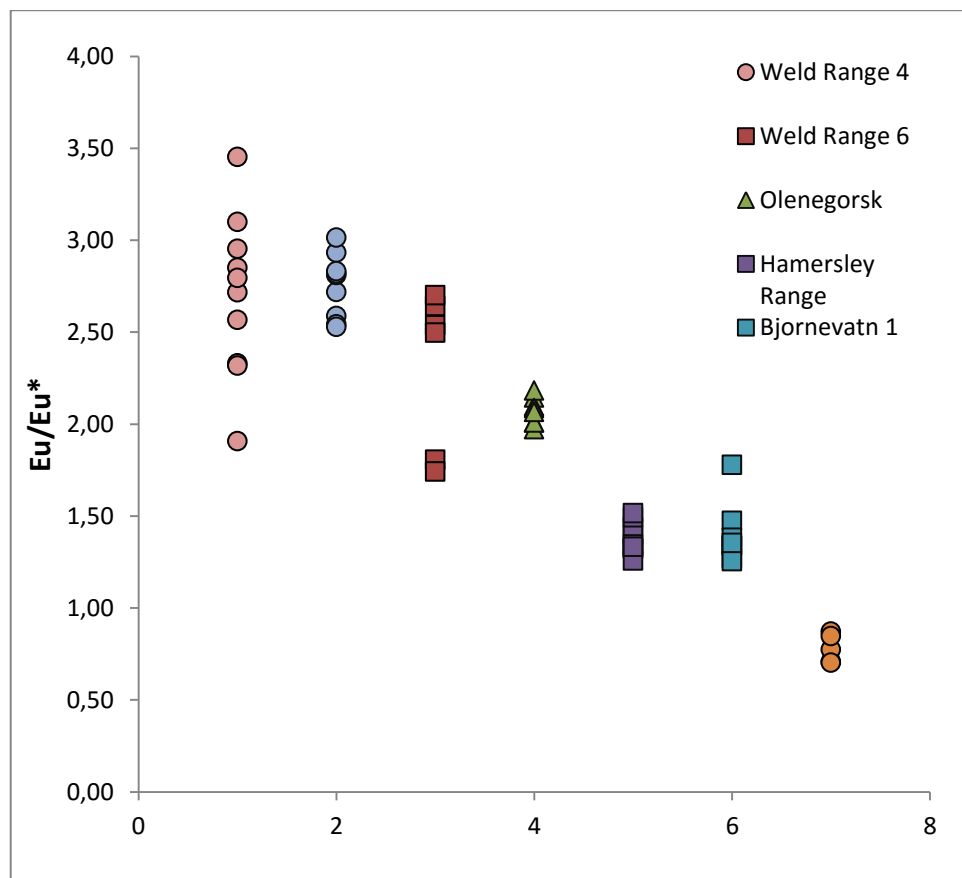
Esimese rühma moodustavad Weld Range'i proovid, mille haruldaste muldmetallide spektrit iseloomustab silmatorkav keskmiste REE-de (MREE – *Medium REE*) rikastumine ja tugev positiivne Eu anomaalia (Joonis 22). Teise rühma moodustavad Bjornevatni ja Hamersley Range raudkvartsiidid, mille apatiidi REE spektrit iseloomustab kerge REEde (LREE – *Light REE*) madalam ja kõrge raskete REEde (HREE – *Heavy REE*) sisaldus ning suhteliselt nõrk Eu anomaalia signaal (Joonis 19). Tinglikult võib välja tuua kolmanda rühmana Olenegorski raudkvartsiitide apatiidi, mille spektrid on sarnased teisele rühmale, kuid on iseloomustatud tugeva Eu positiivse anomaaliaga (Joonis 21).

Weld Range'i proovide puhul avaldub selge apatiidi rikastumine keskmiste haruldaste muldmetallide (MREE) sisaldustes, mis väljendub normaliseeritud REE-graafiku keskosa eristumises – nn kellukese kujus. Selle põhjuseks on toodud ioonvahetust apatiidi kristallvõres, kus Ca-ioone vahetatakse välja haruldaste muldmetallide ionide poolt. MREE ioonraadiused on võrreldes raskete haruldaste muldmetallide (HREE) ja kerge haruldaste muldmetallide (LREE) ioonraadiustega suurema sarnasusega kaltsiumi ioonraadiuste suhtes. Seega on ioonvahetumisel võrreldes teiste REE-dega eelis MREE-ioonidel. Selline ioonvahetus on tüüpiliselt intensiivne hilise diogeneetilise ning hüdrotermalse ümberkristalliseerumise käigus (Haley et al., 2004; Joosu et al., 2016; Alibert, 2016). Seega võiks antud info põhjal väita, et analüüsitud Weld Range'i raudkvartsiidid on aja jooksul arvestatavalt ümber kristalliseerunud. Siiski tuleb märkida, et apatiidi MREE-rikastumine võib olla põhjustatud ka poorivee MREE-rikastumisest juba diogeneesi käigus, kus poorivee MREE-rikastumine on olnud eelnevalt põhjustatud raua oksühüdraatide lagunemisel vabanenud haruldastest muldmetallidest (Haley et al., 2004) ning apatiit, mis kristalliseerus sellises poorivees, peaks vastavalt olema ka rikastunud MREE suhtes.

Apatiidi nõ lineaarne rikastumine nii keskmiste kui raskemate haruldaste muldmetallide suhtes avaldub normaliseeritud haruldaste muldmetallide sisalduste graafiku tõusuna graafiku paremas pooles. Uuritud proovides on see selgelt näha Bjornevatni, Olenegorski ja Hamersley Range'i raudkvartsiitide apatiidis. Ülimalt oluline on tõsiasi, et sellised REE-suhted on iseloomulikud tänapäevasele mereveele ja erineval ajal tekkinud autigeensetele/keemilistele merelistele setenditele ning eeldatakse, et selline laugelt HREEde suunas tõusev spekter ei ole aja jooksul oluliselt muutunud (Shields & Webb, 2004; Johannesson et al., 2006). Selle põhjal võiks järeldada, et nii Bjornevatni, Olenegorski kui ka Hamersley Range'i raudkvartsiitide apatiidid on säilitanud suurel määral diageneesi käigus omandatud merevee REE-suhted.

### ***Eu anomaalia***

Weld Range'i ja Olenegorski raudkvartsiitide apatiite iseloomustab tugev positiivne Eu anomaalia. Eu anomaalia tekkepõhjuseks on muutuva oksüdatsiooniastmega Eu fraktsioneerumine erineva redokspotentsiaaliga geoloogilistes keskkondades. Temperatuuridel üle 200°C redutseerub kolmevalentne Eu kahevalentseks ja muutub mobiilseks ning lahustub võrreldes teiste REE-dega kergemini ning rikastub fluidifaasis. Tüüpiliselt seostuvad positiivsed Eu anomaaliad hüdrotermaalsete protsessidega, kuna hüdrotermaalsed lahused, eriti näiteks ookeani-keskahelike hüdrotermaalsetes süsteemides, on tugevalt rikastunud Eu suhtes (Bau et al., 2010). Juhul, kui sellisest hüdrotermaalsest lahusest või nende poolt mõjutatud mereveest settivad mingid autigeensed mineraalid, salvestavad need endas positiivse Eu signaali, mis avaldub normaliseeritud spektritel naaberelementide suhtes kõrgemas sisalduses.

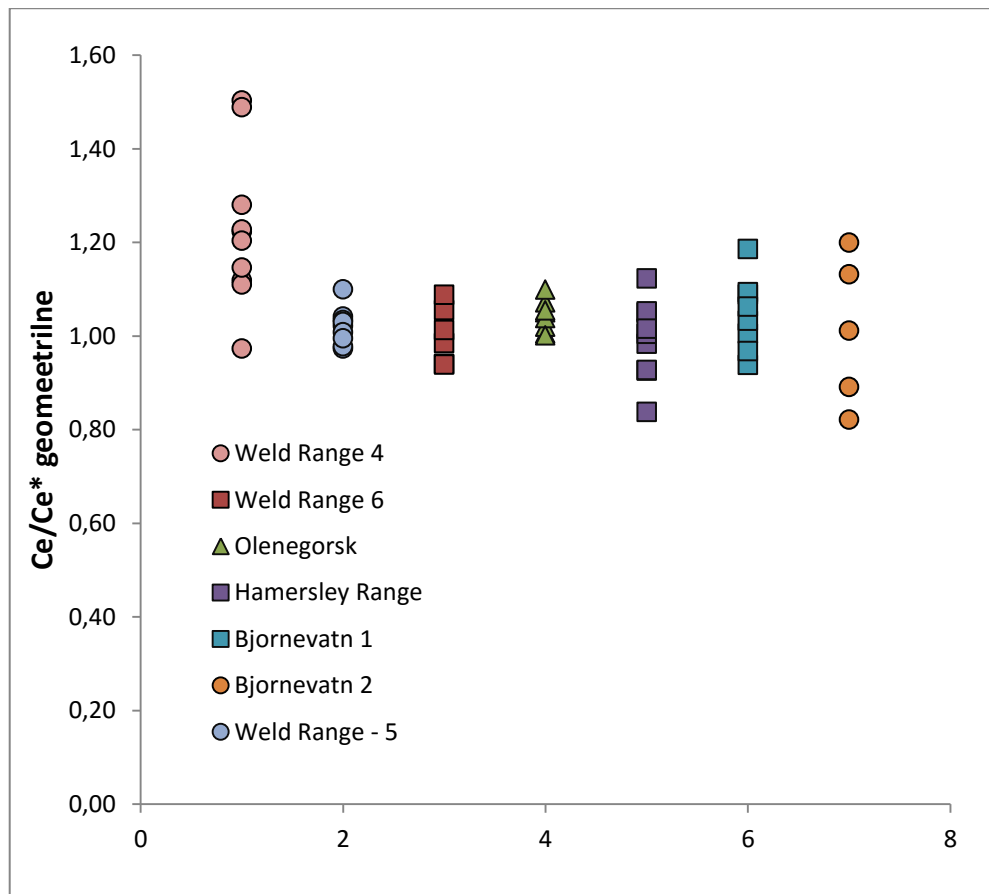


Joonis 26. Euroopiumi anomaaliad erinevate proovide apatiitides.

Kuigi positiivne Eu anomaalia tuvastati kõigis leiukohtades, välja arvatud Bjornevatn 2 proovis, siis eristuvad selgelt Weld Range ja Olenegorsk raudkvartsiidid, kus Eu anomaalia väärtus on üle 2, mis viitab, et apatiidi kristalliseerumine nendes raudkvartsiitides on olnud seotud hüdrotermaalsete protsessidega.

### ***Ce anomaalia***

Teine muutuva oksüdatsiooniastmega haruldane muldmetall on Ce. Hapnikulistes tingimustes oksüdeerub kolmevalentne Ce neljavalentseks ja settib kiiresti välja. See kajastub selgelt tänapäeva merevee REE-koostises, mida iseloomustab tugev negatiivne Ce anomaalia. Seetõttu tõlgendatakse ka negatiivseid Ce anomaaliaid merelistes setendites kui hapnikulise settekeskkonna ilminguid. Ce anomaalia arvutamiseks kasutatakse sarnaselt euroopiumile naaberelementide sisaldusi, kuid merevee suure La-sisalduse tõttu kasutatakse selleks ka Pr-Nd-geomeetrilist arvutust (Joosu et al., 2016; Cabral et al., 2016).



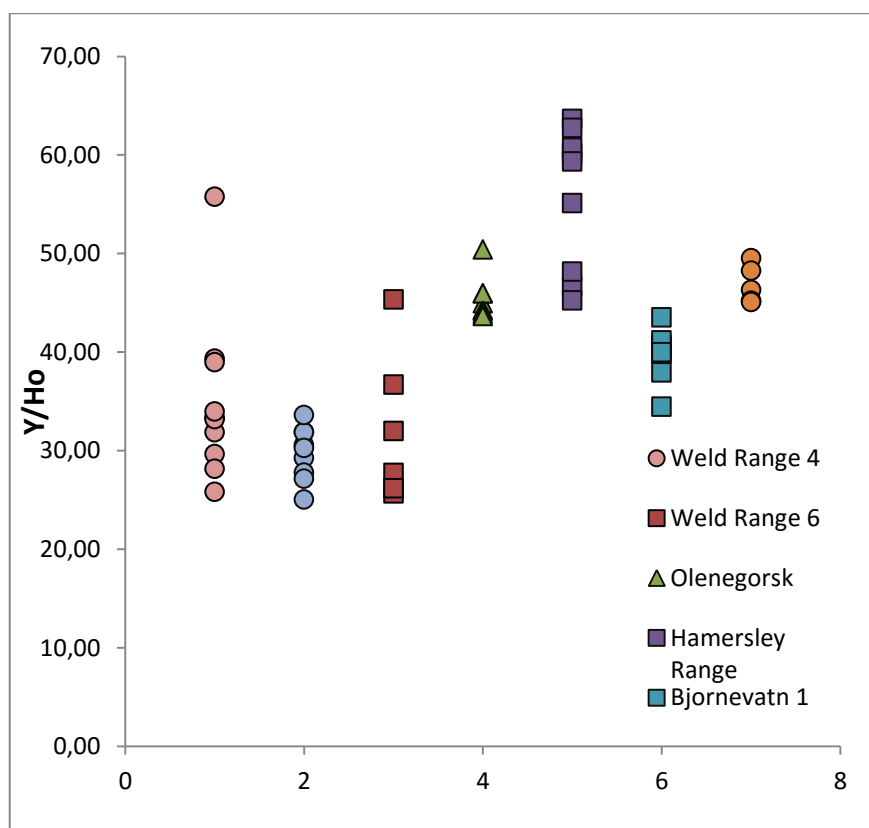
Joonis 27. Ce anomaalia erinevate proovide apatiitides.

Uuritud apatiitides negatiivseid Ce anomaaliaid ei leitud, mis näitab hapnikulise tekkekeskkonna puudumist. See on ka ootuspärane tulemus, kui võtta aluseks raudkvartsiitide tekkimise teooria anoksilistes tingimustes.

### ***Y/Ho-suhe***

Tüüpiliselt on magmakivimite ja hüdrotermaalsete fluidide Y-Ho-suhe lähedal nn primaarsele kondriitsele väärtusele ligikaudu 28. Hapnikulises merevees toimub tavaliselt REE-de adsorbeerumine Fe/Mn-oksiidide-hüdroksiidide osakestele. Kuna holmium on merevees Fe/Mn-osakeste suhtes reaktiivsem kui üterbium, siis seotakse eelistatult holmiumi ning üterbiumi osakaal kasvab. Selle tulemusena on merevees ja merelistes setendites see suhe juba üle 50. Seega saab Y-Ho-suhet sarnaselt Eu-anomaaliale kasutada setendi hüdrotermaalsete mõjude hindamiseks (Joosu et al., 2016).





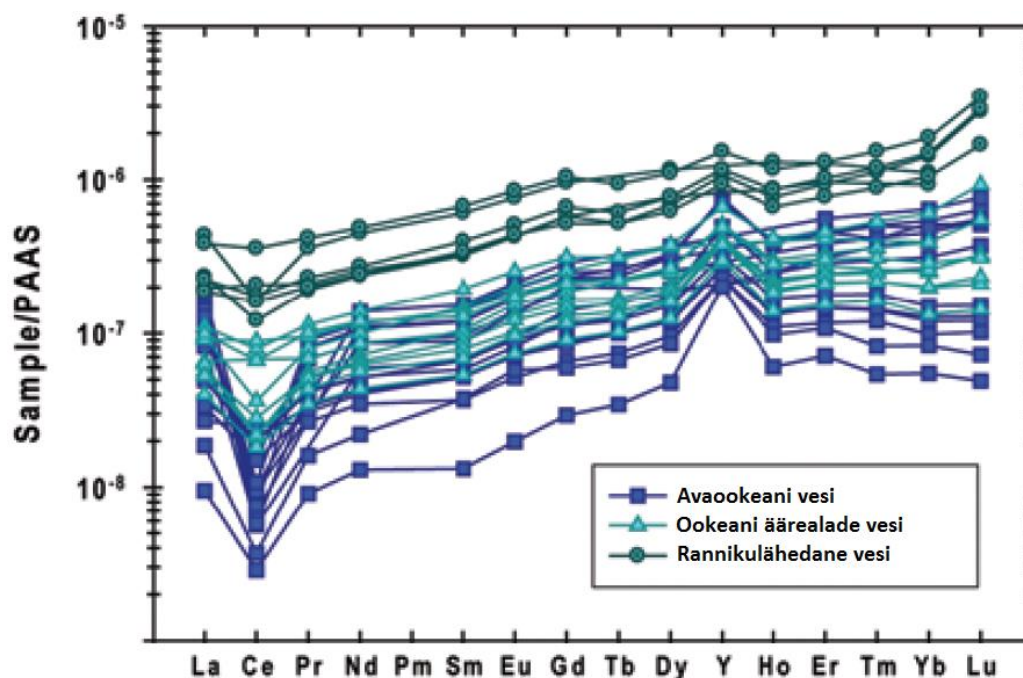
Joonis 28. Y-Ho-suhe erinevate proovide apatiitides.

Kui võrrelda uuritud apatiite, siis kõige madalamat Y-Ho-suhet, ligikaudu 30, mis on sarnane nn kondriitsele suhtele, näitavad apatiidid Weld Range'i proovides. Samas on kõige kõrgem Y ja Ho suhe Hamersley raudkvartsiitide apatiitides. Weld Range'i puhul kinnitab selline madal suhe eelnevalt Eu anomaaliade juures tehtud järeldust, et tegemist on tõenäoliselt märkimisväärse hüdrotermaalse mõjuga raudkvartsiidiga. Ära tuleks märkida ka proov Bjornevatn 2, kus nii Eu anomaalia kui Y-Ho-suhe näitavad pigem tagasihoidlikku hüdrotermaalset mõju.

### *Settekeskkondade interpreteerimine*

Võttes aluseks klassikalise raudkvartsiitide jaotuse, kus kontinentaalsete äärealade madalmerelistes tingimustes tekkinud raudkvartsiitides (nn Lake Superior-tüüpi) puudub või on minimaalne hüdrotermaalse mõjutuse ning sügavamas vees tekkinud vulkaaniliste alade raudkvartsiidid (nn Algoma-tüüpi) on tugeva hüdrotermaalse mõjuga, saab antud töö

tulemuste ning tänapäevase merevee REE-de mustrite (Joonis 29) põhjal hinnata nende raudkvartsiidide võimalikke tekkekeskkondi.



Joonis 29. Tänapäevaste merevete REE-de koostis (muudetud Johannesson et al., 2006 järgi).

Võrreldes teiste leiukohtadega eristuvad selgelt Weld Range'i proovid, mille parameetrid viitavad märkimisväärsele hüdrotërmaalsele mõjule. Võrreldes nende proovide apatiidi REE-de suhteid tänapäevase merevee REE-de suhetega erinevatel kaugustel rannikust, võib täheldada suurimat sarnasust avaookeani vee trendidega. Mõlemal puhul esineb graafikul langustrend kõige raskemate REE-de suhtes. Eelnevale tuginedes võib väita, et Weld Range'i raudkvartsiidid on settinud sügavamas vees ning lähemal ookeani keskahelikule või vulkaanilistele aladele, seega saab neid klassifitseerida Algoma-tüüpi raudkvartsiidideks.

Teisest äärmusest leiame proovid Bjornevatni raudkvartsiididest, mille puhul sarnanevad REE-de mustrid pigem rannikulähedasele mereveele ning hüdrotërmaalne jälg apatiidi REE-de suhetes viitab minimaalsele või võrdlemisi väiksemale hüdrotërmaalsele mõjule. Seega saaks Bjornevatni raudkvartsiidid liigitada pigem madalmerelisteks – Lake Superior-tüüpi raudkvartsiidideks.

## Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti erinevate piirkondade ja erineva vanusega raudkvartsiite ning nendes leiduvaid apatiite eesmärgiga selgitada apatiidi haruldaste muldmetallide sisaldused ja interpreteerida nende põhjal raudkvartsiitide tekketingimusi. Apatiitide petrograafiat uuriti valgusmikroskoobi ja skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil. Apatiitide haruldaste muldmetallide (REE) sisaldusi mõõdeti laserablatsiooniga induktiivsidestatud plasma mass-spektromeetria (LA-ICP-MS) meetodil.

Uuringu tulemused näitasid, et apatiit esineb mitmetes raudkvartsiitides aksesoorse mineraalina. Uuritud raudkvartsiitides eristus apatiidi petrograafilise iseloomu, haruldaste muldmetallide spektrite ning settekeskonna interpreteerimise alusel kaks rühma. Esimese rühma moodustavad Weld Range'i proovid, mille haruldaste muldmetallide spektrit iseloomustab tugev MREE-de rikastumine ja märkimisväärne positiivne Eu anomaalia. Teise rühma moodustavad Bjornevatni ja Hamersley Range'i raudkvartsiidid, mille apatiidi REE-de spektrit iseloomustab LREE-de madalam ja MREE/HREE-de kõrgem sisaldus ning suhteliselt väike Eu anomaalia. Nende tulemuste alusel ja REE-de spektrite võrdlemisel erinevate tänapäevaste merevee spektritega võib tõlgendada esimest gruppi kui suurema hüdrotermaalse mõjuga sügavamaveelise tekkega raudkvartsiite, mis kuuluvad Algoma-tüüpi raudkvartsiitide hulka, ja teist gruppi kui väiksema hüdrotermaalse mõjuga madalamaveelise tekkega raudkvartsiite, mis tõenäoliselt esindavad Lake Superior-tüüpi raudkvartsiite.

## **Tänuavaldused**

Töö autor soovib tänada Päärn Paistet suure koostöö eest LA-ICP-MS analüüside tegemisel. Samuti Kaarel Mändi abi eest SEM-i kasutamisel ning Aivo Leplandi proovide eest.

## **Kasutatud kirjandus**

Alibert, C., 2016. Rare earth elements in Hamersley BIF minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Available online 1 April 2016.

Bau, M., Balan, S., Schmidt, K., Koschinsky, A., 2010. Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 299, 3–4, 310–316.

Bekker, A., Holland, H. D., Wang, P. L., Rumble, D., Stein, H. J., Hannah, J. L., Coetzee, L. L., Beukes, N. J., 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 427, 117–120.

Cabral, A. R., Lehmann, B., Gomes Jr., A. A. S., Pašava, J., 2016. Episodic negative anomalies of cerium at the depositional onset of the 2.65-Ga Itabira iron formation, Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 276, 101–109.

Eilu, P., 2012. Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia. Geological Survey of Finland, Special Paper 53.

Ganno S., Ngotue T., Kouankap, N. G. D., Nzenti, J. P., Notsa F. M., 2015. Petrology and geochemistry of the banded iron-formations from Ntem complex greenstones belt, Elom area, Southern Cameroon: Implications for the origin and depositional environment. *Chemie der Erde – Geochemistry*, 75, 3, 375–387.

Guillong, M., Hametner, K., Reusser, E., Wilson, S. A., Gunther, D., 2011. Preliminary characterisation of new glass reference materials (GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G and GSE-1G) by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using 193 nm, 213 nm and 266 nm wavelengths. *Geostandards and Geoanalytical Research*.

Haley, B. A., Klinkhammer, G. P., McManus, J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 6, 1265–1279.

Haugaard, R., Pecoits, E., Lalonde, S., Rouxel, O., Konhauser, K., 2016. The Joffre banded iron formation, Hamersley Group, Western Australia: Assessing the palaeoenvironment through detailed petrology and chemostratigraphy. *Precambrian Research*, 273, 12–37.

Jochum, K., P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D. E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D. A., Günther, D., Enzweiler, J., 2011. Determination of Reference

Values for NIST SRM 610–617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35, 4, 397–429.

Johannesson, K. H., Hawkins Jr., D. L., Cortés, A., 2006. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4, 871–890.

Joosu, L., Lepland, A., Kreitsmann, T., Üpraus, K., Roberts, N. M. W., Paiste, P., Martin, A. P., Kirsimäe, K., 2016. Petrography and the REE-composition of apatite in the Paleoproterozoic Pilgijärvi Sedimentary Formation, Pechenga Greenstone Belt, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Available online 27 April 2016.

Katsuta, N., Shimizu, I., Helmstaedt, H., Takano, M., Kawakami, S., Kumazawa, M., 2012. Major element distribution in Archean banded iron formation (BIF): influence of metamorphic differentiation. *Journal of Metamorphic Geology*, 30, 5, 457–472.

Khalil, K. I., El-Shazly, A. E., Lehmann, B., 2015. Late Neoproterozoic banded iron formation (BIF) in the central Eastern Desert of Egypt: Mineralogical and geochemical implications for the origin of the Gebel El Hadid iron ore deposit. *Ore Geology Reviews*, 69, 380–399.

Klein, C., 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist*, 90, 10, 1473–1499.

Lepland, A., Arrhenius, G., Cornell, D., 2002. Apatite in early Archean Isua supracrustal rocks, southern West Greenland: its origin, association with graphite and potential as a biomarker. *Precambrian Research*, 118, 221–241.

Li, H. L., Yang, X. Q., Li, L. X., Zhang, Z. C., Liu, M. J., Yao, T., Chen, J., 2015. Desilicification and iron activation–reprecipitation in the high-grade magnetite ores in BIFs of the Anshan-Benxi area, China: Evidence from geology, geochemistry and stable isotopic characteristics. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113, 3, 998–1016.

Nutman, A. P., Friend, C. R. L., 2006. Petrography and geochemistry of apatites in banded iron formation, Akilia, W. Greenland: Consequences for oldest life evidence. *Precambrian Research*, 147, 1–2, 100–106.

- Rudnick, R. L., McLennan, S. M., Taylor, S. R., 1985. Large ion lithophile elements in rocks from high-pressure granulite facies terrains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 7, 1645–1655.
- Shields, G. A., Webb, G. E., 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chemical Geology*, 204, 1–2, 103–107.
- Simonson, B. M., O'Brien, M., Buchwaldt, R., Bowring, S., Hassler, S., Beukes, N., 2014. New Chronological Data from the Boolgeeda BIF and Woongarra rhyolite, Hamersley Group (Western Australia). 2014 GSA Annual Meeting in Vancouver, Paper No. 85-10.
- Taner, M. F., Chemam, M., 2015. Algoma-type banded iron formation (BIF), Abitibi Greenstone belt, Quebec, Canada. *Ore Geology Reviews*, 70, 31–46.
- Wang, C., Konhauser, K., Zhang, L., Zhai, M., Lia, W., 2016. Decoupled sources of the 2.3–2.2 Ga Yuanjiacun banded iron formation: Implications for the Nd cycle in Earth's early oceans. *Precambrian Research*, 280, 1–13.

# Lisad

Tabel 1. Apatiidi REE-de sisaldused 1.

proov/sisaldus (ppm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
AL09-WR4-M1	60,82	124,91	20,96	139,03	53,19	34,55	63,98	6,35	27,42	4,16	7,02	0,75	5,33	0,76
AL09-WR4-M1x	106,64	175,02	23,89	134,95	48,66	32,52	67,40	7,03	34,73	5,97	13,32	1,62	11,78	2,25
AL09-WR4-M1y	132,50	234,17	33,20	170,22	56,67	42,39	79,45	7,27	33,50	6,13	15,87	2,55	16,00	3,23
AL09-WR4-M4z	23,54	72,97	14,80	119,11	64,87	46,78	88,51	8,19	32,41	4,67	9,80	0,90	5,35	0,51
AL09-WR4-M4q	81,69	171,83	28,47	183,50	70,15	48,37	81,03	8,00	36,32	6,27	12,77	2,04	11,10	1,58
AL09-WR4-M5x	100,75	139,59	15,99	89,01	25,81	15,67	35,77	3,61	17,37	3,44	10,91	1,19	7,53	1,87
AL09-WR4-M5y	60,55	126,97	21,09	110,20	34,57	24,73	62,15	5,07	21,11	4,15	8,57	1,07	4,57	0,77
AL09-WR4-M5z	58,11	113,60	19,06	114,76	40,95	18,85	50,10	5,03	25,28	3,81	7,78	1,72	5,64	1,46
AL09-WR4-M7	114,20	201,21	26,64	169,73	50,54	43,03	64,03	4,79	23,99	3,60	7,41	0,45	3,54	0,35
AL09-WR4-M7x	34,94	79,91	15,18	106,82	49,92	33,58	50,67	4,12	15,44	1,75	2,64	0,24	1,19	0,24
AL09-WR6-O4	13,56	53,84	11,78	87,94	47,73	33,74	69,02	6,99	29,59	4,33	8,88	0,75	4,30	0,40
AL09-WR6-O4x	24,07	102,61	25,78	196,85	82,53	48,39	93,70	7,67	27,31	3,89	6,70	0,59	2,11	0,28
AL09-WR6-O4y	18,48	69,74	14,21	101,87	55,05	35,25	74,35	6,82	31,69	4,25	9,10	0,86	3,38	0,48
AL09-WR6-OZ	259,52	500,52	72,62	335,48	81,75	50,54	170,40	11,37	67,79	9,89	28,69	2,56	13,56	2,34
AL09-WR6-Ox	112,36	219,99	33,99	171,93	46,21	19,46	56,68	6,38	33,56	4,86	13,77	0,93	5,67	0,61
AL09-WR6-OY	21,67	79,24	17,94	123,27	55,49	38,34	74,72	6,74	22,30	3,02	4,46	0,53	0,72	0,16
AL10-OL1 f6-4	156,93	413,76	60,03	301,67	68,42	41,20	106,70	16,19	120,64	32,74	98,21	14,20	90,28	14,08
AL10-OL1 f6-5	157,98	438,57	64,22	319,31	76,77	44,69	125,67	17,81	129,53	35,59	116,62	16,47	101,48	15,26



Tabel 2. Apatiidi REE-de sisaldused 2.

proov/sisaldus (ppm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
AL10-OL1 f6-6	197,47	516,92	73,51	371,51	86,38	51,45	137,19	20,42	146,99	41,34	129,46	18,89	117,76	18,85
OL1-F1	230,30	614,91	93,34	460,41	108,90	70,51	184,72	28,25	205,74	52,03	180,83	24,61	147,63	25,92
OL1-F7	269,54	688,27	104,83	526,41	124,00	73,51	214,42	31,18	237,22	63,10	195,85	27,47	163,55	27,86
OL1-F7x	198,16	578,87	92,60	496,99	115,26	72,64	212,38	30,35	228,71	61,01	202,92	30,88	173,87	27,47
AL10-OL1 f8-2	127,51	353,04	54,96	276,99	58,37	35,80	97,54	15,17	109,31	28,18	93,44	13,71	77,83	12,12
AL10-OL1 f8-3	132,66	348,43	50,07	245,37	57,56	34,98	96,33	14,13	99,90	28,37	88,65	11,77	74,31	12,64
AL9-P9 CZ1	156,38	344,74	46,88	231,43	48,61	19,26	73,51	10,68	77,63	22,16	72,10	10,39	63,78	10,08
AL9-P9 CZ2	147,77	378,38	59,82	300,78	71,77	26,32	109,78	17,16	125,83	33,40	103,94	14,99	87,66	13,76
AL9-P9 CZ3	171,33	381,55	52,60	246,14	53,75	19,57	74,44	11,08	81,23	23,39	72,07	10,75	67,47	10,42
AL9-P9 CV1	212,20	666,80	115,26	539,86	144,14	46,03	171,16	24,48	157,30	37,82	113,33	16,92	103,08	15,75
AL9-P9 CV3	171,57	583,84	98,19	494,24	130,02	44,05	174,73	25,24	165,63	40,29	132,84	17,63	110,09	17,30
AL9-P9 CV4	149,31	511,62	88,47	458,71	129,23	39,32	158,42	23,42	153,78	35,71	113,55	16,48	106,62	15,58
AL9-P9 CX3	184,99	392,17	53,20	234,39	46,56	19,22	70,83	10,15	85,48	21,84	72,83	10,07	67,69	11,24
AL9-P9 CX4	179,03	373,96	50,03	227,78	50,49	17,20	67,78	9,88	77,49	21,44	69,44	9,83	63,00	9,43
AL9-P9 CX5	167,86	355,82	47,87	211,38	42,41	17,57	63,41	9,59	70,24	19,77	65,32	8,74	61,58	8,85
BJOR1 B3-1	16,08	56,44	10,30	66,16	32,62	15,06	73,82	12,99	112,88	31,66	105,08	16,15	97,54	13,60
BJOR1 B3-2	2,11	7,45	1,68	11,49	7,53	6,28	30,08	7,46	64,86	18,74	61,83	8,80	57,31	7,43
BJOR1 B3-3	7,01	24,52	5,07	34,06	16,85	9,11	43,92	8,69	74,02	20,73	69,08	10,50	66,13	9,57

Tabel 3. Apatiidi REE-de sisaldused 3.

proov/sisaldus (ppm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
BJOR1 B3-4	6,75	23,18	4,90	32,41	16,67	9,00	41,64	8,22	75,52	21,85	80,87	12,11	77,48	11,14
BJOR1 BX-1	1,95	6,61	1,22	7,96	5,24	3,86	14,15	3,64	32,74	9,69	37,47	5,56	36,64	5,32
BJOR1 BX-2	4,62	14,14	2,77	18,12	8,95	5,30	26,27	5,21	44,67	13,46	49,69	7,35	47,97	7,11
BJOR1 BX-5	10,00	30,15	5,47	34,09	15,97	7,58	38,19	6,75	53,85	15,53	57,25	7,85	52,27	7,90
BJOR1 BX-6	14,30	44,38	7,81	52,70	21,07	10,70	49,81	7,76	65,09	17,03	57,47	9,50	53,86	7,90
BJOR2 A11-2	5,57	17,10	3,90	32,54	16,85	5,04	46,60	7,17	48,11	12,59	40,54	5,13	28,74	4,99
BJOR2 A11-3	10,02	19,22	5,09	35,80	18,69	5,92	49,63	6,91	51,48	13,97	43,71	5,64	30,92	5,27
BJOR2 A11-4	4,79	16,16	3,86	30,14	15,95	4,65	43,08	6,05	42,38	10,88	36,30	4,74	30,58	5,01
BJOR2 A9-1	12,19	35,13	6,62	48,36	19,87	7,43	56,15	7,99	50,80	14,24	43,53	5,21	34,17	4,98
BJOR2 A9-3	11,71	26,70	6,09	40,02	17,62	6,17	47,34	6,77	47,60	12,45	37,18	5,04	25,76	5,51
WR5/N4-1	27,89	85,47	18,23	128,42	58,93	42,95	85,50	8,16	34,85	5,22	9,45	0,97	5,10	0,46
WR5/N4-3	14,70	53,99	12,14	97,04	47,58	34,22	64,09	6,38	25,01	3,68	7,02	0,67	3,65	0,41
WR5/N4-5	11,36	49,21	12,12	100,52	45,00	31,99	55,42	4,63	17,47	2,50	4,47	0,37	2,41	0,22
WR5/N4-6	19,17	76,26	17,07	127,69	62,03	44,82	83,73	8,96	40,12	6,12	13,19	1,19	6,39	0,80
WR5/N6-1	8,33	34,70	8,15	63,75	38,67	28,11	52,36	5,42	23,41	3,76	8,41	0,94	4,42	0,63
WR5/N6-2	39,25	153,59	33,97	244,77	85,56	53,37	104,36	9,75	42,89	5,96	11,84	1,16	4,52	0,66
WR5/N6-3	12,16	48,86	12,24	96,47	48,06	35,95	61,58	5,92	24,03	3,36	6,86	0,63	3,11	0,45
WR5/N6-4	9,01	38,30	9,14	68,96	38,83	26,77	57,36	7,23	30,41	5,02	9,04	0,88	4,05	0,53
WR5/N6-5	9,30	36,81	8,69	66,00	34,47	24,47	53,73	5,35	24,23	3,32	7,22	0,67	3,36	0,39

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Viljar Jürna,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

### **Haruldased muldmetallid raudkvartsiitide apatiidis,**

mille juhendajad on Kalle Kirsimäe ja Aivo Lepland

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi Dspace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **20.05.2016**